

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10147057 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 06 . 98**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00
B05D 5/00
B05D 7/24
D21H 19/24**

(21) Application number: **08340346**

(22) Date of filing: **15 . 11 . 96**

(71) Applicant: **SENKA KK**

(72) Inventor: **YAMANAKA TETSUO
KOBAYASHI TAKAHIRO**

(54) ADDITIVE FOR INK-JET RECORDING PAPER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an additive for ink-jet recording papers which forms characters and images with high resolution and less change in hue, by preparing the additive from a resin having essential components of a secondary amine, ammonia and epihalohydrin as monomers.

SOLUTION: An additive for ink-jet recording papers is prepared from a resin having essential components of a secondary amine, ammonia and epihalohydrin. The ink-jet

recording papers can accordingly be produced whereby waterproof properties of ink are improved, characters and images described on the recording papers show high resolution as formed by photographic printing, with less change in hue and without yellowing. The secondary amine used in dimethyl amine, diethyl amine, methyl amine, ethyl amine, methyl propyl amine, methyl butyl amine, piperidine, etc. A mol ratio of the resin obtained from a reaction of the secondary amine, ammonia and epihalohydrin is preferably set to be 1:0.02-1:0.8-2.2.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147057

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶
B 4 1 M 5/00
B 0 5 D 5/00
7/24
D 2 1 H 19/24

識別記号

3 0 3

F I
B 4 1 M 5/00 B
B 0 5 D 5/00 F
7/24 3 0 3 E
D 2 1 H 1/34 M

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-340346
(22) 出願日 平成8年(1996)11月15日

(71) 出願人 391003473
センカ株式会社
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目17番34号
(72) 発明者 山中 哲男
大阪府枚方市東船橋2丁目96番地1号
(72) 発明者 小林 孝博
大阪府松原市三宅中5丁目9番地30号

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録紙用添加剤

(57) 【要約】

【目的】 本発明は記録紙上に記載された文字や画像が高解像度で耐水性があり、しかも黄変性が少ない、多色記録に適したインクジェット記録紙用添加剤を提供する。

【構成】 モノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンを必須成分とする樹脂からなるインクジェット記録紙用添加剤をインクジェット記録紙に処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】モノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを必須成分とする樹脂からなるインクジェット記録紙用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録紙用添加剤に関し、さらに詳しくは記録紙上に記載された文字や画像が高解像度で耐水性があり、色相の変化が少なく、しかも記録紙を黄変させない多色記録に適したインクジェット記録用紙を得るための添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は低騒音、多色化が容易、現像、定着が不要である等に加え、コストが安くなったのに伴い急速に普及している。一般の印刷に使用される上質紙、コート紙、アート紙等はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、紙を重ね合わせると、摩擦により紙が汚れる。特に多色記録でインクドットが重なった場合、後から付着したインクドットによってインキが流されたり、にじんだりし、印刷した文字や画像の解像度が不鮮明になる欠点があった。それらを防止するためにシリカ、クレー、タルク等の顔料の種類や量を変えたり、でんぷん、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース等の接着剤の種類や量を変えたりしているが、効果が充分ではない。

【0003】また、耐水化剤として例えばジシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂、ジエチレントリアミン・ジシアンジアミド・塩化アンモン縮合物、(ジ)アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート・酸塩の重合物、(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウムクロライドの重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドの重合物、ビニルピリジン・酸塩の重合物、エチレンイミン重合物、ジアリルアミン重合物、エピクロロヒドリン・ジメチルアミン重合物等の水溶性カチオン性樹脂を紙用塗工組成物に添加している例がある(特開平1-214471)。

【0004】水溶性カチオン性樹脂は水溶性のアニオン基を有する直接染料、酸性染料、反応染料等を含有する水性インクで印字する場合、イオン結合によりコンプレックスを作り、インクの耐水性を向上させるが、耐光性が悪い樹脂が多く、例えば、ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂、ジエチレントリアミン・ジシアンジアミド・塩化アンモン縮合物、エチレンイミン重合物、ジアリルアミン重合物等は耐水性を満たす量を使用すると、日光により記録紙が黄変し、耐水性と耐光性を両立させる事は出来ない。耐光性の比較的良好な樹脂として(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウムクロライドの重合物、ジメチルジアリルアンモ

ニウムクロライドの重合物等があるが、耐水性が不充分であったり、インクの色調を変化させたりするために充分には実用に供し得ない。エピクロロヒドリン・ジメチルアミン重合物が耐光性、耐水性に優れた樹脂として提案されているが(特開平6-92012)、実用上、充分な耐水性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来のインクジェット記録紙の欠点であるインクの耐水性を向上し、記録紙上に記載された文字や画像が写真印刷のように高解像度で、色相の変化が少なく、しかも記録紙を黄変させないインクジェット記録用紙を得るための添加剤を提供する事を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明による添加剤によって上記目的を達成するインクジェット記録用紙が提供される。すなわち本発明は2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを必須成分とする樹脂からなるインクジェット記録紙用添加剤に係わる。

【0007】本発明者らはモノマーとして2級アミンとエピハロヒドリンとを反応させて得られる樹脂よりもアンモニアを添加した、2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを反応させて得られる樹脂の方がはるかにインクの耐水性が良く、写真印刷のような高解像度で、しかも色相の変化がないことを見いだした。

【0008】以下に本発明をさらに詳しく説明する。モノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを必須成分として、それらを反応させて得られる樹脂に使用する2級アミンとしてはジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、ピペリジン、ピロール、カルバゾール等があげられる。また、モノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを必須成分として、それらを反応させて得られる樹脂に使用するエピハロヒドリンとしてはエピクロロヒドリン、エピヨードヒドリン、エピブromoヒドリン等を挙げる事が出来、特にエピクロロヒドリンが好ましい。

【0009】2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを反応させて得られる樹脂のモル比としては1:0.01~2:0.5~2.5であり、特に好ましくは1:0.02~1:0.8~2.2である。これ以上アンモニアを増やしてもエピクロロヒドリンとの反応性が悪く、しかもゲル化しやすい欠点がある。

【0010】本発明に使用される樹脂は2級アミン、アンモニアを水などの水溶性溶媒中に溶かした後、エピハロヒドリンを滴下後、さらに30~100℃で加熱する事により簡単に反応させる事が出来る。反応させて得られる樹脂の重量平均分子量としては1,000~200,000、好ましくは3,000~100,000である。

【0011】本発明の添加剤に用いられるインクジェット記録紙の基質としては紙が代表的であるが布、樹脂、フィルム、合成紙等も使用でき、印刷できる物であれば特にこだわらない。

【0012】本発明の添加剤を含むインクジェット記録紙の製造方法としては、本発明の添加剤を含む含浸液に基材を浸漬したりする方法（後処理法）、抄紙工程において本発明の添加剤の水溶液を使用して内添法により製造する方法、塗工液中に本発明の添加剤を含有させ、その塗工液で基材を塗布した後、乾燥させる方法等が挙げられる。

【0013】塗工液には合成シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、チタン白、ケイ酸アルミニウム等のような無機質顔料、スチレン系ポリマー、尿素系ポリマー等のような有機質顔料、酸化デンプン、カチオンデンプン、エステル化デンプン、アルファ化デンプン、エーテルデンプン、ゼラチン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサ이드、ポリビニルピロリドン等のような水溶性高分子、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、メタクリル酸メチル・ブタジエン共重合体ラテックス、エチレン・酢酸ビニル共重合体ラテックス等のような合成樹脂ラテックス、ポリビニルブチラール、フェニルグアナミン樹脂等のような有機溶剤可溶性樹脂、染料、保水剤、耐水化剤、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性剤、導電剤など一般に使用されている薬剤を含有していてもよく、特にこだわらない。

【0014】含浸液または水溶液中の本発明の添加剤の濃度は種々変える事ができるが、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。この場合の浴比は通常1：5～200、好ましくは1：10～100である。絞り率は通常30～150%、好ましくは50～100%である。

【0015】塗工液の本発明の添加剤の濃度は種々変える事ができるが、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。水溶性高分子は通常1～15%、無機分顔料は通常3～15%が使用されている。塗工量は通常1～60g/m²（乾燥塗工量）、好ましくは2～50g/m²である。塗工方法としてはロールコーター法、エアナイフコーター法、ブレードコーター法等公知の方法が使用できる。

【0016】乾燥方法としては例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱等の通常の方法が行われ、乾燥後は必要に応じて、後加工であるスーパーカレンダー、水カレンダー、グロスカレンダー等の仕上げ工程によって光沢を付与することが可能である。その他、一般的な加工手段はいず

れも可能である。

【0017】インクジェット用の水性インクとしては通常、着色剤として水溶性の直接染料、酸性染料、塩基染料、反応染料等がもちいられ、また、水性インクの溶媒としては水および水溶性有機溶剤、例えばモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等が用いられる。その他の添加剤としては例えば、防黴剤、殺菌剤、酸化防止剤、pH調整剤、分散剤、防錆剤、キレート剤、界面活性剤及び粘度調整剤等が挙げられる。

【0018】インクジェットプリンターは通常の方法、例えばドロップ・オン・デマンド方式、連続方式、間欠噴射方式、インクミスト方式等が使用できる。

【0019】今まで、インクジェット記録紙としてインクの図柄、文字等のにじみ、色相変化、耐水性等すべてを一度に満足させる物はなかったが、本発明のモノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンとを必須成分とする樹脂からなるインクジェット記録紙用添加剤を使用する事により可能となった。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げる事により本発明の特徴をより一層明確なものとするが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例中の部、%は特に断らない限り重量部、重量%とする。

【0021】ジメチルアミン-アンモニア-エピクロロヒドリン樹脂の合成

【0022】合成例1（1：0.1：1.1モル比）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジメチルアミン水溶液（50%）90.2gとアンモニア水（25%）6.8gと水172.6gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロロヒドリン101.8gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃にて6時間反応を続け樹脂分39%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPC（液体クロマトグラフィー）より求めた重量平均分子量は2.0万であった。

【0023】合成例2（1：0.5：1.5モル比）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジメチルアミン水溶液（50%）90.2gとアンモニア水（25%）34.0gと水217.9gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロロヒドリン138.8gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃にて8時間反応を続け樹脂分39%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPCより求めた重量平均分子量は2.5万であった。

【0024】合成例3 (1:1:2モル比)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジメチルアミン水溶液(50%) 90.2 gとアンモニア水(25%) 68 gと水2746 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロルヒドリン185 gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間反応を続け樹脂分39%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPCより求めた重量平均分子量は3.0万であった。

【0025】合成例4 (1:1:2.2モル比)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジメチルアミン水溶液(50%) 90.2 gとアンモニア水(25%) 68 gと水81 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロルヒドリン203.5 gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃にて10時間反応を続け樹脂分57%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPCより求めた重量平均分子量は8.0万であった。

【0026】合成例5 (1:0.5:1.5モル比)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジエチルアミン水溶液(50%) 146.2 gとアンモニア水(25%) 34.0 gと水231.9 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロルヒドリン138.8 gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間反応を続け樹脂分39%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPCより求めた重量平均分子量は3.0万であった。

【0027】ジメチルアミン-エピクロルヒドリン樹脂の合成

【0028】合成例6 (1:1モル比)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中にジメチルアミン水溶液(50%) 90.2 gと水46.6 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に滴下ロートからエピクロルヒドリン92.5 gを約3時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃にて5時間反応を続け樹脂分59%の無色～淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物のGPCより求めた重量平均分子量は5万であった。

【0029】実施例1

合成例1の樹脂の1% (樹脂固形分換算) 水溶液に濾紙No. 1 (東洋濾紙製) をパッド(1 dip 1 nip, Pick Up 80%) した後、110℃、10分乾燥し、試験用記録用紙とした。以後、使用する添加剤はすべて樹脂の固形分換算である。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示した。インクジェット適性の測定は下記の方法で行った。

【0030】にじみ具合はキャノン製インクジェットブ

リンター(BJC-600J)を用いて、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(BK)のインクで細線柄を印刷後、24時間放置した後、インクのにじみ具合を観察した。

【0031】色相変化は同プリンターを用いシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(BK)のインクで印刷後、24時間放置した後、色彩色差計(CR-200 ミノルタカメラ製)を用いてブランクとの色差 ΔE を測定した。

10 【0032】白紙黄変性は各種樹脂添加剤を加えた試験用記録用紙をカーボンアーク灯(スタンダード フェードメーター 東洋理化学工業製)で63℃、80時間照射し、同じ色彩色差計を用いて、ブランクとの色差 ΔE を測定した。

【0033】耐水性は同プリンターを用いて、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(BK)のインクで細線柄を印刷後、24時間放置した。次に水中に1分間浸漬した後風乾し、染料のはがれ具合を観察した。

20 【0034】実施例2～5

合成例1の樹脂を合成例2～5の樹脂に代える以外は実施例1と同様に処理した。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示す。

【0035】比較例1

合成例1の樹脂を合成例6の樹脂に代える以外は実施例1と同様に処理した。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示す。

【0036】比較例2

30 合成例1の樹脂をポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩(分子量20万:センカ製)に代える以外は実施例1と同様に処理した。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示す。

【0037】比較例3

合成例1の樹脂をポリジアリルアンモニウム塩酸塩(分子量2万:センカ製)に代える以外は実施例1と同様に処理した。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示す。

【0038】比較例4

40 合成例1の樹脂をジシアンジアミド・ジエチレントリアミン縮合物(分子量0.5万:センカ製)に代える以外は実施例1と同様に処理した。インクジェット適性を測定した結果を表1～表2に示す。

【0039】結果

実施例1～5及び比較例1～4の結果を表1～表2に示す。表1, 表2から分かるように本発明の実施例1～5の2級アミンとアンモニアとエピクロルヒドリンを必須成分とする樹脂を添加したものは図柄のにじみ、白紙黄変性、色相変化が少なく、耐水性が良好であった。それにひきかえ、比較例1～3および4の樹脂を添加した物は白紙黄変性、色相変化、耐水性が充分ではなく、にじ

み、白紙黄変性、色相変化、耐水性、耐光性等すべてを満足させる物はなかった。

【0040】

【発明の効果】以上の結果からモノマーとして2級アミンとアンモニアとエピハロヒドリンを必須成分とする樹*

* 脂からなるインクジェット記録紙用添加剤を使用することにより、記録紙上に記載された文字や画像が高解像度で耐水性があり、しかも黄変性が少ない、多色記録に適したインクジェット記録用紙が得られる。

【表1】

| | にじみ 具合 | 白紙黄変性 ΔE | 色相変化 ΔE | | | |
|------|-----------|---------------------|-----------------|-----|-----|-----|
| | | | C | M | Y | BK |
| 実施例1 | ○ | 0.8 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| 実施例2 | ○ | 0.8 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 |
| 実施例3 | ○ | 1.0 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 実施例4 | ○ | 1.5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.3 |
| 実施例5 | ○ | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |
| 比較例1 | △ | 2.0 | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.4 |
| 比較例2 | △~× | 3.0 | 0.9 | 0.9 | 0.5 | 0.8 |
| 比較例3 | △~× | 8.9 | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.6 |
| 比較例4 | △~× | 5.0 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.6 |

○：小 △：中 ×：大

【表2】

| | 耐水性 | | | |
|------|-----|-----|-----|----|
| | C | M | Y | BK |
| 実施例1 | ○ | △-○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | △-○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | △-○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | △-○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | ○ | △-○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | △ | △ | △ | △ |
| 比較例2 | △ | △ | △-× | △ |
| 比較例3 | △-○ | × | △ | △ |
| 比較例4 | △ | × | △ | △ |

○：良好 △：中 ×：不良